

15,04

## Механизмы диэлектрической поляризации в термотропных жидкокристаллических комплексах на основе лантаноидов

© Л.А. Добрун<sup>1</sup>, А.П. Ковшик<sup>1</sup>, Е.И. Рюмцев<sup>1</sup>, А.А. Князев<sup>2</sup>, Ю.Г. Галяметдинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

E-mail: l.dobrun@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2015 г.)

В диапазоне частот  $350-5 \cdot 10^6$  Hz измерены компоненты диэлектрической проницаемости жидкокристаллического комплекса на основе тербия. Определены величина и знак диэлектрической анизотропии комплекса. Обнаружена дисперсия диэлектрических проницаемостей в жидкокристаллической и изотропной фазах. Установлены механизмы, ответственные за релаксационные явления, проявляющиеся в исследованном образце. Получены времена диэлектрической релаксации, энергии активации и дипольный момент комплекса.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ № 11.37.161.2014.

В новом классе координационных парамагнитных жидкокристаллических соединений особый интерес представляют комплексы, обладающие нематической фазой. В настоящее время синтезирован ряд жидкокристаллических комплексов лантаноидов (лантанидомезогенов), образующих нематическую фазу в широком интервале температур. В их состав в качестве лигандов входят основания Льюиса и  $\beta$ -дикетоны [1]. Исследование магнитных свойств этих комплексов показало, что природа комплексообразователя и строение координационного узла существенно влияют на величину и знак анизотропии магнитной восприимчивости [2]. Другой важной характеристикой жидкого кристалла является диэлектрическая анизотропия мезофазы  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ , определяемая главными значениями диэлектрической проницаемости в направлениях, параллельном ( $\epsilon_{\parallel}$ ) и перпендикулярном ( $\epsilon_{\perp}$ ) преимущественной ориентации молекул.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств лантанидомезогенов были выполнены совсем недавно для комплекса на основе иттербия трис [1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5, 5'-ди(гептадецил)-2, 2'-бипиридин] иттербия ( $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ ) [3,4]. В диапазоне частот  $100-5 \cdot 10^6$  Hz для исследованного нематического комплекса были получены частотные зависимости компонент тензора диэлектрической проницаемости, определены знак и величина диэлектрической анизотропии, времена релаксации, энергии активации и величина дипольного момента [3]. Определен знак анизотропии магнитной восприимчивости электрооптическим методом [4]. До сих пор остается открытым вопрос о влиянии иона комплексообразователя на величину и знак диэлектрической анизотропии этого класса

жидкокристаллических соединений. В связи с этим целью работы является изучение влияния иона комплексообразователя на диэлектрические свойства и молекулярные механизмы, ответственные за дисперсию главных значений диэлектрической проницаемости жидкокристаллического комплекса.

Объектом исследования в настоящей работе был выбран комплекс на основе тербия  $\text{Tb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  — трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дионо]-[5, 5'-ди(гептадецил)-2, 2'-бипиридин] тербия, содержащий лиганды, аналогичные присутствующим в исследованном ранее лантанидомезогене  $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  [3,4]. Структурная формула изучаемого образца представлена на рис. 1.

Исследуемое вещество в интервале температур  $100-160^\circ\text{C}$  образует нематическую жидкокристаллическую фазу.

Анизотропия магнитной восприимчивости комплекса  $\Delta\chi = -12690 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  отрицательна и является одной из самых больших по абсолютному значению среди соединений с однотипным лигандным окружением и различными лантаноидами в качестве комплексообразователя [5].

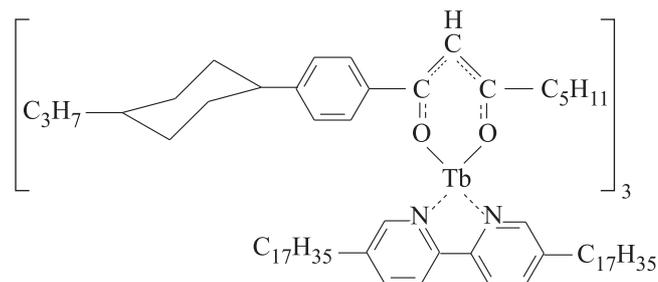


Рис. 1. Структурная формула  $\text{Tb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$ .

Для измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в интервале частот электрического поля  $f = 350-5 \cdot 10^6$  Hz использовался измеритель полного импеданса НЮКИ-3532. Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор емкостью 12 pF с расстоянием между электродами 250  $\mu$ m. Измерения диэлектрических проницаемостей проводились в нематической и изотропной фазах в интервале температур 90–175°C. Температура образца в термостате поддерживалась с точностью 0.1°C. Для создания макроскопической ориентации образца ячейка помещалась между полюсами электромагнита. Для комплекса методом призмы [6] измерены показатели преломления обыкновенного  $n_o$  и необыкновенного  $n_e$  лучей.

Перед экспериментальным определением компонент диэлектрической проницаемости были найдены величины необходимых для измерений электрического и магнитного полей, а также взаимные направления электрического и магнитного полей, при которых достигаются максимальное и минимальное значения диэлектрической проницаемости жидкокристаллического образца.

В отсутствие ориентирующего магнитного поля была получена зависимость диэлектрической проницаемости от величины приложенного электрического напряжения  $U$ . В диапазоне 0.5–2.5 V величина  $\epsilon$  не зависела от  $U$ . Очевидно, что в этом случае не проявляется ориентирующее влияние электрического поля на жидкий кристалл. Поэтому величина электрического напряжения во всех экспериментах не превышала 1 V.

Для исследованного ранее  $Yb(DDk_{3-5})_3Vru_{17-17}$  было обнаружено, что наибольшее и наименьшее значения диэлектрической проницаемости достигаются при угле 10° между направлениями ориентирующего магнитного поля и измерительного электрического поля [3]. В связи с этим в настоящей работе для  $Tb(DDk_{3-5})_3Vru_{17-17}$  была получена зависимость  $\epsilon$  от угла между направлениями магнитного  $H$  и электрического  $E$  полей. Установлено, что  $\epsilon$  достигает максимума при  $E \parallel H$  и минимума при  $E \perp H$ . Поэтому измерения компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{E \parallel H}$  и  $\epsilon_{E \perp H}$  проводились при  $E \parallel H$  и  $E \perp H$  соответственно.

Величина ориентирующего магнитного поля (5000 Oe) была выбрана с использованием зависимостей компонент диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{E \parallel H}$  и  $\epsilon_{E \perp H}$  от  $H$  (рис. 2).

Хорошо известно, что в магнитном поле направление преимущественной ориентации молекул (директор  $n$ ) жидких кристаллов с положительной анизотропией магнитной восприимчивости  $\Delta\chi > 0$  совпадает с направлением силовых линий магнитного поля. На рис. 3, *a, b* схематически представлено расположение молекул жидкого кристалла, ориентированных магнитным полем в измерительной ячейке. При этом очевидно, что, если  $E \parallel H$ , в эксперименте измеряется параллельная составляющая диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\parallel}$ . Перпендикулярная составляющая  $\epsilon_{\perp}$  измеряется при  $E \perp H$ .

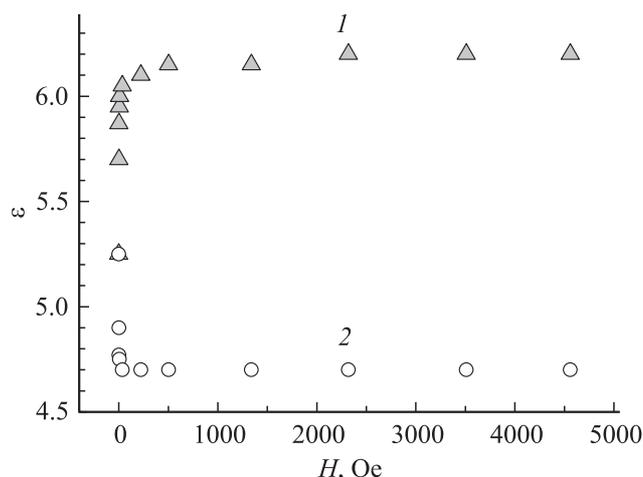


Рис. 2. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости от величины ориентирующего магнитного поля  $H$ . 1 —  $\epsilon_{E \parallel H}$ , 2 —  $\epsilon_{E \perp H}$ .

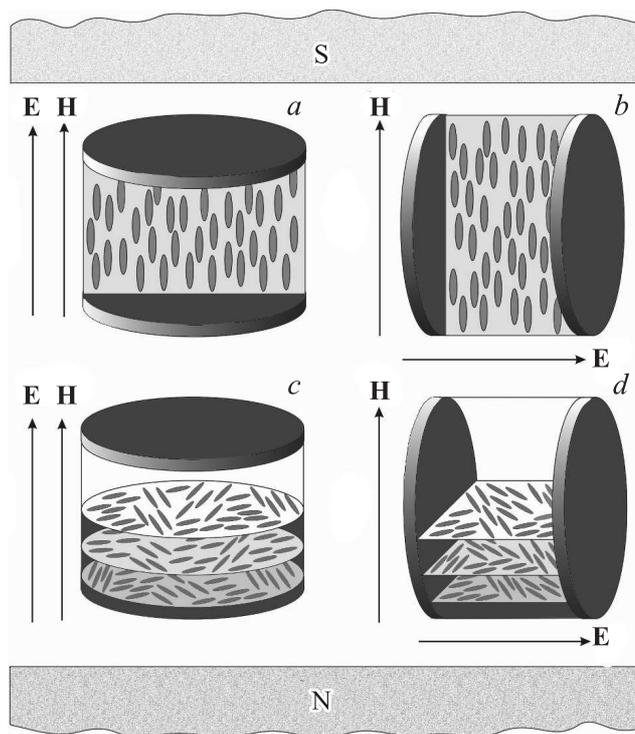
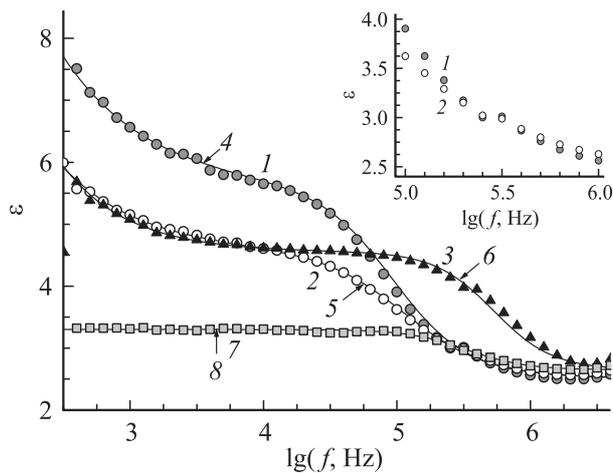


Рис. 3. Ориентация молекул нематических жидких кристаллов в измерительной ячейке относительно направления измерительного электрического поля  $E$  под действием магнитного поля  $H$ : *a, b* — жидкий кристалл с положительной магнитной анизотропией, *c, d* — жидкий кристалл с отрицательной магнитной анизотропией.

Как было отмечено выше, парамагнитный комплекс  $Tb(DDk_{3-5})_3Vru_{17-17}$  обладает отрицательной анизотропией магнитной восприимчивости. Поэтому длинные оси молекул должны ориентироваться перпендикулярно



**Рис. 4.** Зависимости компонент диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля. Экспериментальные точки: 1 —  $\epsilon_{E\parallel N}$ , 2 —  $\epsilon_{E\perp N}$ , 3 —  $\epsilon_{is}$ , теоретические зависимости, рассчитанные с использованием уравнения Коул–Коула: 4 —  $\epsilon_{E\parallel N}$ , 5 —  $\epsilon_{E\perp N}$ , 6 —  $\epsilon_{is}$ ; 7 —  $\epsilon_{\parallel}$ ; 8 — расчет  $\epsilon_{\parallel}$  с использованием соотношения (2).

магнитному полю (рис. 3, *c, d*). Однако при этом следует отметить, что магнитное поле не может обеспечить одинаковое направление длинных молекулярных осей. Из рис. 3, *c* следует, что при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$  электрическое поле направлено перпендикулярно длинным осям молекул. Тогда представляется очевидным, что измеряемая компонента  $\epsilon_{E\parallel N}$  является поперечной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\perp}$ . При  $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$  (рис. 3, *d*) измеряемая компонента  $\epsilon_{E\perp N}$  состоит из вкладов  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  с неизвестным процентным соотношением, зависящим от ориентации молекул на поверхности электродов.

Диэлектрические проницаемости комплекса  $Tb(DDk_{3-5})_3Vру_{17-17}$   $\epsilon_{E\parallel N} \equiv \epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{E\perp N}$  измерялись в диапазоне частот электрического поля  $350-5 \cdot 10^6$  Hz. Во всем температурном интервале существования мезофазы и в изотропно-жидком состоянии была обнаружена дисперсия диэлектрических проницаемостей. На рис. 4 представлены зависимости от  $\lg f$  компонент диэлектрической проницаемости в мезофазе  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{E\perp N}$  при температуре  $130^{\circ}C$ , а также диэлектрической проницаемости в изотропном состоянии  $\epsilon_{is}$  при температуре  $160^{\circ}C$ .

Из приведенных данных видно, что разность  $\epsilon_{E\perp N} - \epsilon_{\perp}$  в диапазоне частот  $350-1 \cdot 10^3$  Hz имеет отрицательное значение и в области наиболее высоких частот изменяет знак на положительный (вставка на рис. 4). Резкое возрастание всех компонент  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{E\perp N}$  и  $\epsilon_{is}$  на частотах ниже  $5 \cdot 10^3$  Hz связано с вкладом сквозной проводимости в эффективное значение диэлектрических проницаемостей.

Приведенные на рис. 4 экспериментальные частотные зависимости  $\epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{E\perp N}$  и  $\epsilon_{is}$  могут быть аппроксимированы уравнением Коул–Коула с учетом вклада сквозной

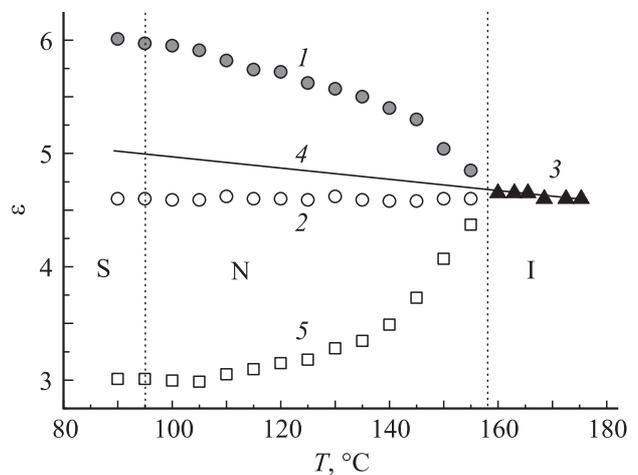
проводимости образца

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (i2\pi f\tau)^{1-\alpha}} + \frac{B}{f^N}. \quad (1)$$

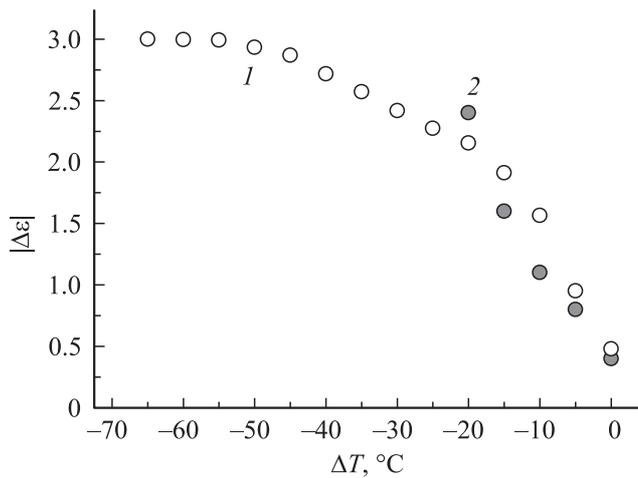
Здесь  $\epsilon_0$  — квазистатическое значение диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_{\infty}$  — высокочастотное значение диэлектрической проницаемости,  $\tau$  — среднее время диэлектрической релаксации,  $\alpha$  — параметр, характеризующий распределение по временам релаксации,  $B$  и  $N \leq 1$  — численные коэффициенты. Наилучшее совпадение теоретических кривых (сплошные линии 4–6, представленные на рис. 4) с экспериментальными точками для компонент диэлектрической проницаемости было получено при следующих наборах параметров: для  $\epsilon_{\perp}$  —  $\epsilon_0 = 5.6$ ,  $\epsilon_{\infty} = 2.5$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\tau = 1.7 \cdot 10^{-6}$  s,  $B = 100$ ,  $N = 0.67$ ; для  $\epsilon_{E\perp N}$  —  $\epsilon_0 = 4.6$ ,  $\epsilon_{\infty} = 2.5$ ,  $\alpha = 0.15$ ,  $\tau = 1.4 \cdot 10^{-6}$  s,  $B = 100$ ,  $N = 0.75$ ; для  $\epsilon_{is}$  —  $\epsilon_0 = 4.55$ ,  $\epsilon_{\infty} = 2.65$ ,  $\alpha = 0.01$ ,  $\tau = 1.4 \cdot 10^{-6}$  s,  $B = 100$ ,  $N = 0.75$ . Перечисленные выше параметры определены также для других температур в нематической и изотропной фазах.

Зависимости квазистатических значений  $\epsilon_{0\perp} = \epsilon_{0(E\parallel N)}$ ,  $\epsilon_{0(E\perp N)}$  и  $\epsilon_{0is}$  от температуры представлены на рис. 5. Величину  $\epsilon_{\parallel}$  можно оценить, используя теорию диэлектрической поляризации жидких кристаллов Майера–Мейера [7] и экспериментальные данные, согласно которым среднее значение диэлектрической проницаемости в мезофазе  $\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$  равно  $\epsilon_{is}$  или отличается всего на несколько процентов при температуре перехода из изотропной фазы в мезоморфное состояние. Экстраполяция температурной зависимости  $\epsilon_{is}$  в область существования мезофазы позволяет получить зависимость  $\langle \epsilon \rangle$  от температуры (рис. 5) и рассчитать  $\epsilon_{0\parallel}$  при различных температурах. Определенные таким способом значения  $\epsilon_{0\parallel}$  также представлены на рис. 5.

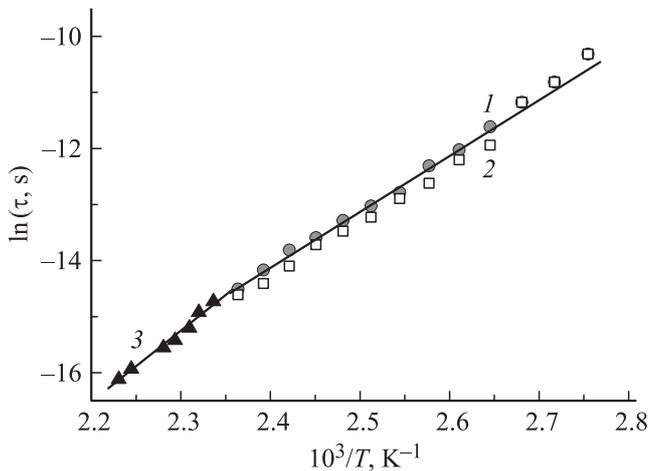
Найденная таким образом температурная зависимость  $\epsilon_{0\parallel}$  позволила определить величину диэлектрической анизотропии комплекса  $Tb(DDk_{3-5})_3Vру_{17-17}$   $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ . Диэлектрическая анизотропия для



**Рис. 5.** Зависимости диэлектрических проницаемостей от температуры. 1 —  $\epsilon_{0\perp}$ , 2 —  $\epsilon_{0(E\perp N)}$ , 3 —  $\epsilon_{0is}$ , 4 —  $\langle \epsilon \rangle$ , 5 —  $\epsilon_{0\parallel}$ .



**Рис. 6.** Зависимости от  $\Delta T$  абсолютной величины анизотропии диэлектрической проницаемости  $|\Delta\epsilon|$ . 1 — Tb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub>, 2 — Yb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub>.



**Рис. 7.** Зависимости времен релаксации от температуры 1 —  $\tau_{\perp}$ , 2 —  $\tau_{\parallel}$ , 3 —  $\tau_{is}$ .

Tb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub> отрицательна ( $\Delta\epsilon < 0$ ), так же как и для Yb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub>, ранее исследованного в работе [4]. Зависимости  $|\Delta\epsilon|$  от относительной температуры  $\Delta T$  ( $\Delta T = T - T_0$ , где  $T_0$  — температура фазового перехода жидкий кристалл–изотропная жидкость) для Tb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub> и Yb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub> представлены на рис. 6. Легко видеть, что диэлектрические анизотропии обсуждаемых жидкокристаллических комплексов близки по абсолютной величине.

С использованием экспериментальных данных, представленных на рис. 4 и 5, можно получить зависимость  $\epsilon_{\parallel}$  от частоты электрического поля. Для этого с использованием квазистатических значений  $\epsilon_{0\parallel}$ ,  $\epsilon_{0\perp}$  и  $\epsilon_{0(E\parallel N)}$  и соотношения

$$\epsilon_{E\perp N} = w\epsilon_{\perp} + (1 - w)\epsilon_{\parallel} \quad (2)$$

были рассчитаны вклады перпендикулярной  $w$  и параллельной  $(1 - w)$  компонент диэлектрической проницае-

мости в экспериментально измеряемую величину  $\epsilon_{E\perp N}$ . Полученные величины  $w = 0.56$  и  $(1 - w) = 0.44$  позволили определить значения  $\epsilon_{\parallel}$  при различных частотах электрического поля. Результаты расчетов приведены на рис. 4 (квадратные точки 7). Частотная зависимость  $\epsilon_{\parallel}$  в отличие от  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{E\perp N}$  описывается уравнением Дебая (сплошная линия 8) со временем релаксации  $\tau_{\parallel} = 0.48 \cdot 10^{-6}$  s. Из частотных зависимостей компонент диэлектрической проницаемости следует, что дисперсии  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  реализуются в одной области частот  $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$  Hz. Наиболее высокочастотные значения  $\epsilon = 2.496$  и  $\epsilon_{\parallel} = 2.664$  при  $f = 5 \cdot 10^6$  Hz практически совпадают с величинами квадратов главных показателей преломления для необыкновенного ( $n_e^2 = 2.522$ ) и обыкновенного ( $n_o^2 = 2.256$ ) лучей соответственно. Это означает полное исключение дипольной части из диэлектрической поляризации комплекса. При этом для  $\epsilon_{\parallel}$  не было обнаружено низкочастотной области дисперсии, характерной для низкомолекулярных и полимерных термотропных жидких кристаллов [8,9]. Аналогичные зависимости компонент диэлектрической проницаемости были получены при исследовании диэлектрических свойств Yb(DDk<sub>3-5</sub>)<sub>3</sub>Vру<sub>17-17</sub> [3]. Для понимания наблюдаемого явления полезно воспользоваться теорией диэлектрической анизотропии жидких кристаллов [10].

Согласно последней, выражения для главных диэлектрических восприимчивостей в направлениях, параллельном и перпендикулярном директору жидкого кристалла ( $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  соответственно), имеют вид

$$\sigma_{\parallel} \equiv \frac{\epsilon_{\parallel} - 1}{4\pi} = (\sigma_{\parallel})_{\text{def}} + (\sigma_{\parallel})_{\text{or}\parallel} + (\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp}, \quad (3)$$

$$\sigma_{\perp} \equiv \frac{\epsilon_{\perp} - 1}{4\pi} = (\sigma_{\perp})_{\text{def}} + (\sigma_{\perp})_{\text{or}\parallel} + (\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp}, \quad (4)$$

где

$$(\sigma_{\parallel})_{\text{def}} = NhF \left( \alpha + \frac{2}{3} \Delta\alpha S \right), \quad (5)$$

$$(\sigma_{\perp})_{\text{def}} = NhF \left( \alpha - \frac{1}{3} \Delta\alpha S \right), \quad (6)$$

$$(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\parallel} = NhF^2 \frac{\mu^2 \cos^2 \beta}{3kT} (1 + 2S)(1 + x_1), \quad (7)$$

$$(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp} = NhF^2 \frac{\mu^2 \sin^2 \beta}{3kT} (1 - S)(1 + x_2), \quad (8)$$

$$(\sigma_{\perp})_{\text{or}\parallel} = NhF^2 \frac{\mu^2 \cos^2 \beta}{3kT} (1 - S), \quad (9)$$

$$(\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp} = NhF^2 \frac{\mu^2 \sin^2 \beta}{6kT} (S + 2)(1 + x_2). \quad (10)$$

Здесь  $\alpha$  — деформационная поляризуемость молекулы,  $\Delta\alpha$  — анизотропия поляризуемости,  $\mu$  — молекулярный дипольный момент,  $\beta$  — угол между дипольным моментом и осью наибольшей поляризуемости молекулы,  $S$  — степень ориентационного порядка,  $N$  — число молекул в единице объема,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $h, F$  — параметры

внутреннего поля по Онзагеру,  $x_1$  и  $x_2$  — параметры, характеризующие ограниченность вращения молекул в жидком кристалле.

Уравнения (3) и (4) включают в качестве слагаемых вклады деформационной поляризуемости молекул  $(\sigma_{\parallel})_{\text{def}}$  (5) и  $(\sigma_{\perp})_{\text{def}}$  (6), а также вклады, связанные с вращением полярных молекул вокруг поперечной  $(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\parallel}$  (7) и продольной осей  $(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp}$  (8) и  $(\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp}$  (10). Кроме того, в  $\sigma_{\perp}$  вносит вклад  $(\sigma_{\perp})_{\text{or}\parallel}$  (9), связанный с движением длинных молекулярных осей по поверхности конуса, в пределах угла, задаваемого величиной степени ориентационного порядка жидкого кристалла  $S$ .

Следует отметить, что вращение молекул вокруг короткой поперечной оси требует преодоления потенциального барьера, ответственного за дальний порядок в жидкокристаллической фазе, тогда как вращение молекул вокруг продольных молекулярных осей и по конусу является менее заторможенным. Поэтому части дипольной поляризации  $(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\perp}$ ,  $(\sigma_{\perp})_{\text{or}\perp}$ ,  $(\sigma_{\perp})_{\text{or}\parallel}$  должны исключаться из диэлектрических восприимчивостей при значительно более высоких частотах, чем дипольная часть  $(\sigma_{\parallel})_{\text{or}\parallel}$ . Следовательно, можно утверждать, что экспериментально обнаруженное совпадение областей дисперсии диэлектрических проницаемостей  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  (рис. 4) указывает на то, что наблюдаемые дисперсии  $\epsilon_{\perp}$  и  $\epsilon_{\parallel}$  обусловлены исключением из диэлектрической поляризации дипольных частей, связанных с вращением молекул вокруг продольных осей и их вращением по поверхности конуса. В то же время, как отмечалось выше, в исследованной области частот не проявился наиболее низкочастотный механизм дипольной поляризации жидких кристаллов, связанный с вращением молекул вокруг коротких молекулярных осей [11] и вносящий вклад в  $\epsilon_{\parallel}$ . Возможно, этот механизм диэлектрической поляризации комплекса реализуется на частотах ниже 350 Hz. Кроме того, вращение молекул вокруг коротких осей может не вносить вклад в  $\epsilon_{\perp}$  при отсутствии продольной составляющей молекулярного дипольного момента.

Энергии активации, полученные путем построения зависимости времен релаксации  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  от обратной температуры (рис. 7), оказались близкими по величине:  $U_{\parallel} = U_{\perp}$  (80 kJ/mol). Энергия активации в изотропной фазе  $U_{\text{is}} = 105$  kJ/mol.

Значение диэлектрической проницаемости в изотропной фазе  $\epsilon_{\text{is}}$  было использовано для оценки величины дипольного момента  $\text{Tb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  по формуле Онзагера

$$\frac{9(\epsilon_{\text{is}} - n_{\text{is}}^2)(2\epsilon_{\text{is}} + n_{\text{is}}^2)}{\epsilon_{\text{is}}(n_{\text{is}}^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho \mu^2}{MkT}, \quad (11)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho \approx 1$  г/см<sup>3</sup> — плотность комплекса,  $M = 1814$  — молекулярная масса,  $\epsilon_{\text{is}} = 4.7$  — диэлектрическая проницаемость, а  $n_{\text{is}} = 1.522$  — показатель преломления изотропной фазы. Величина постоянного дипольного момента комплекса оказалась равной  $\mu = 6.7$  D.

Таким образом, первые исследования диэлектрических свойств термотропных парамагнитных нематических жидкокристаллических комплексов  $\text{Yb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  и  $\text{Tb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  показали их весьма необычные свойства. Прежде всего для определения величины и знака диэлектрической анизотропии лантанидомезогенов необходимо учитывать возможное несовпадение оси преимущественной ориентации молекул жидкого кристалла с направлением ориентирующего магнитного поля, что является следствием парамагнитной природы жидкокристаллического образца.

На примере исследованных металлomezогенов показано, что вариация комплексообразователя практически не влияет на величину и знак диэлектрической анизотропии.

Экспериментально установлено, что в изученном комплексе времена релаксации  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  и соответствующие энергии активации практически совпадают в связи с тем, что в исследованном диапазоне частот основными механизмами поляризации комплекса в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси преимущественной ориентации молекул, являются вращения молекул вокруг их продольных осей и движение длинных молекулярных осей по поверхности конуса в пределах угла, задаваемого величиной степени ориентационного порядка жидкого кристалла  $S$ .

В заключение следует отметить, что в представленной работе молекула лантанидомезогена  $\text{Tb}(\text{DDk}_{3-5})_3\text{Vru}_{17-17}$  рассматривается как жесткая частица. Однако учитывая сложное строение комплекса и его достаточно высокий молекулярный вес, можно предположить возможное проявление внутримолекулярной подвижности комплекса под действием приложенного электрического поля, что хорошо известно для жидкокристаллических полимеров и дендримеров [8,9]. Последнее обстоятельство может повлиять на интерпретацию механизмов диэлектрической поляризации лантанидомезогенов.

Результаты работы наглядно демонстрируют необходимость дальнейших исследований диэлектрических и магнитных свойств этого нового класса жидких кристаллов с различными знаками анизотропии магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости.

## Список литературы

- [1] A.A. Knyasev, E.Yu. Molostova, A.S. Krupin, B. Heinrich, V. Donnio, W. Haase, Yu.G. Galyametdinov. *Liq. Cryst.* **40**, 857 (2013).
- [2] V.S. Mironov, Yu.G. Galyanetdinov, A. Ceulemans, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans. *Chem. Phys. Lett.* **345**, 132 (2001).
- [3] Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. *Письма в ЖЭТФ* **99**, 150 (2014).
- [4] Л.А. Добрун, А.С. Сахацкий, А.П. Ковшик, Е.И. Рюмцев, И.П. Коломиец, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов. *ЖЭТФ* **147**, 5, 1064 (2015).

- [5] В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.Ф. Николаев, Ю.Г. Галяметдинов. *ЖФХ* **85**, 1568 (2011).
- [6] А.П. Ковшик, Е.С. Крайнюков, С.А. Ковшик, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, Е.И. Рюмцев. *Опт. и спектр.* **116**, 61 (2014).
- [7] W. Maier, G. Meier *Z. Naturforschg. A* **16**, 262 (1961).
- [8] А.П. Ковшик, О.В. Магдысюк, С.Г. Полушин, Е.Б. Барматов, М.В. Барматова, Е.И. Рюмцев. *Высокомолекуляр. соединения А* **52**, 200 (2010).
- [9] А.П. Ковшик, Д.А. Рагимов, С.А. Ковшик, Н.И. Бойко, А.В. Лезов, Е.И. Рюмцев. *ЖФХ* **77**, 1041 (2003).
- [10] В.Н. Цветков. *Вестник ЛГУ. Физика, химия* **4**, 26 (1970).
- [11] V.N. Tsvetkov, E.I. Ryumtsev, S.G. Polushin, A.P. Kovshik. *Acta Phys. Pol. A* **56**, 871 (1979).